第28卷 第2期 腐蚀科学与防护技术 Vol.28 No.2
2016年3月 CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY Mar. 2016

铜锌合金粉的表面改性及其抗氧化性研究

张祺祺 关 华

南京理工大学化工学院 南京 210094

摘要：选用了正硅酸四乙酯和硅烷偶联剂KH-550两种材料对铜锌合金粉进行表面改性，通过扫描电镜、热分析仪、红外光谱仪等仪器表征其抗氧化性和红外消光能力。结果表明，铜锌合金粉及其改性物的氧化放热峰温 (T_p) 分别为332.2，330.1和302.3 ℃，增重率分别为16.5%，13.7%和14.6%。在3~5 μm，两种改性物的质量消光系数 (α_λ) 分别为0.82和0.63 m^2/g；在8~14 μm，α_λ值分别为0.69和0.53 m^2/g。与纯铜锌合金粉相比，改性物的红外消光能力下降有限，抗氧化性提高。

关键词：铜锌合金粉 表面改性 红外消光 抗氧化

中图分类号：TG146 **文献标识码**：A **文章编号**：1002-6495(2016)02-0149-05

Surface-coating Treatment and Oxidation Performance of Bronze Powder

ZHANG Qiqi, GUAN Hua

School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China

Abstract: In order to improve the anti-oxidation performance of bronze powder, two kinds of materials *i.e.* tetraethyl orthosilicate and silane coupling agent KH-550 were used to coat the bronze powder. Then their oxidation resistance and IR extinction performance were characterized by scanning electron microscopy (SEM), thermal analyzer and infrared spectrometer. Results show that oxidation exothermic temperatures (T_p) of the bronze powder without and with coatings are 332.2, 330.1 and 302.3 ℃ respectively, correspondingly their weight gain rate are 16.5%, 13.7% and 14.6% respectively. In 3~5 μm bands, quality extinction coefficient of the two coated powders (α_λ) are 0.82 and 0.63 m^2/g; while in 8~14 μm, the values of α_λ are 0.69 and 0.53 m^2/g. Compared with pure bronze powder, the infrared extinction ability of the two coated bronze powders is dropped little while their oxidation resistance is enhanced.

Key words: bronze powder, surface-coating treatment, IR extinction, anti-oxidation

1 前言

铜锌合金粉是铜、锌系金属制成的一种鳞片状合金粉，铜含量一般大于80%，俗称铜金粉。由于铜金粉良好的导电性以及鳞片状结构从而具有的较大消光截面，因此，铜金粉已经成为一种常用的红外消光材料[1,2]。大量研究表明，微米级铜粉易于氧化，特别是在潮湿的大气环境下长期存储时，铜粉极易发生电化学反应而加速腐蚀变性[3,4]，这些现象影响了铜金粉烟幕的消光效果。

为了提高铜金粉的抗氧化能力，通常采用的表面改性方法按照所生成的沉淀膜分类，主要有偶联剂法[5,6]、金属镀层法[7-9]、有机酸包覆法[10]、配合剂缓蚀法[11,12]等。国内现有铜金粉的改性材料多数选择脂肪酸、脂肪酸盐[13,14]等物质，但这些材料对铜金粉的抗氧化性、红外消光性能的改善并不明显，需要重

定稿日期：2015-05-25

作者简介：张祺祺，男，1988年生，博士生

通讯作者：关华，E-mail：354099090@qq.com，研究方向为无源干扰技术、特种弹药

DOI：10.11903/1002.6495.2015.150

新选择改性材料。本文研究的铜金粉改性应以不明显改变其红外消光能力为前提，拟采用铜金粉表面包覆处理的化学改性方法，由于SiO_2薄膜[15]具有在可见光、近红外区域均透明的特点，因此本文采用正硅酸四乙酯、硅烷偶联剂KH-550两种改性材料，通过它们的水解、缩聚反应，在铜金粉表面各包覆一层S—O—Si聚合物薄膜，最终达到提高铜金粉抗氧化的目的。

2 实验方法

实验所用铜锌合金粉，粒度为1200目。正硅酸四乙酯 ($Si(OC_2H_5)_4$)、硅烷偶联剂KH-550 ($NH_2CH_2CH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$) 和盐酸、氨水、异丙醇等试剂均为分析纯。铜金粉用5%稀盐酸预处理，去掉粉末表面的氧化物、油脂等杂质。

称取10.0 g预处理铜金粉、50 mL异丙醇置于三口烧瓶中，使用超声波仪器振荡分散30 min后，将适量的正硅酸四乙酯、氨水、去离子水分别滴加进行反应，在60 ℃的恒温条件下连续进行4 h，常温环境下陈化24 h以上，最后烘干收集。实验中，反应体系总体积60 mL，滴加的正硅酸四乙酯、去离子水与异丙醇的体积比均为1∶1，SiO_2与铜金粉的质量比为15∶100，去离子水与正硅酸四乙酯的摩尔比为10∶1，氨水的质量浓度为1%。

称取10.0 g预处理铜金粉、适量硅烷偶联剂、60 mL异丙醇于烧杯中，SiO_2与铜金粉的质量比为15∶100，使用磁力搅拌器搅拌4 h，最后烘干收集。

采用Mastersizer 2000型激光衍射法粒度分析仪对原始铜金粉样品的粒度进行测试，采用JEOL-JAM-6380LV型扫描电镜 (SEM)，FTIR-8400S型傅里叶变换红外光谱仪和HCT-2型综合热分析仪等仪器分别表征了材料的形貌特征、红外消光能力、热稳定性等性能。

3 结果与分析

3.1 改性前后的表观形貌

为了观察改性前后铜金粉的形貌特征，使用扫描电镜对铜金粉及其改性物进行观察，结果如图1所示。图1a中，铜金粉颗粒的表面清洁无包覆物质，粒子的平均粒径约10 μm，团聚现象明显并且颗粒多以重叠的方式聚集，颗粒间夹角接近于0°。根据Mastersizer 2000型激光粒度仪的测试结果，原料铜金粉颗粒的中值粒径 (D_{50}) 为10.86 μm，图1a的显示结果与其相近。市售的铜金粉由于经过特殊的机械加工处理，成品颗粒的边缘往往呈锯齿状，并伴有卷曲的现象[16]，而这些现象在图中均能有所体现。图1b和c分别对应正硅酸四乙酯 (下文简称TEOS) 和硅烷偶联剂 (下文简称KH-550) 表面改性后的铜金粉。它们的表面凹凸不平，粒子边缘光滑，不再呈现锯齿形状。与纯铜金粉相比，其颗粒排列更加无序，颗粒间夹角的分布更广。粒子的平均直径大于10 μm，个别颗粒粒径甚至大于70 μm (如图1c所示)。

3.2 包覆材料的红外光谱

为了判断铜金粉表面包覆的材料成分，采用红外光谱法测试铜金粉及其改性物，两种包覆材料、铜金粉及其改性物的红外谱图分别如图2和3所示。

图2a是TEOS的红外光谱图，其中2975，2930和2888 cm^{-1}处分别为CH_3和CH_2的伸缩振动峰，

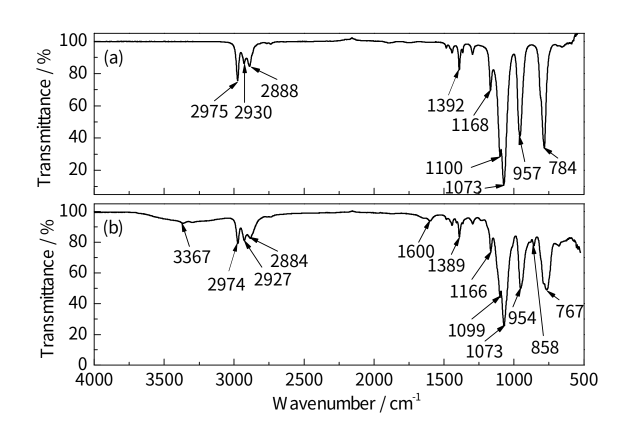
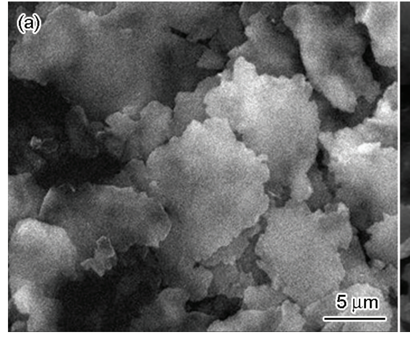
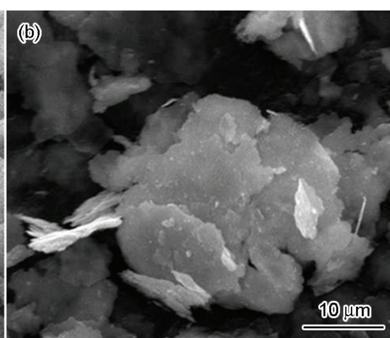


图2 TEOS和KH-550的红外光谱图

Fig.2 IR spectra of TEOS (a) and KH-550 (b)





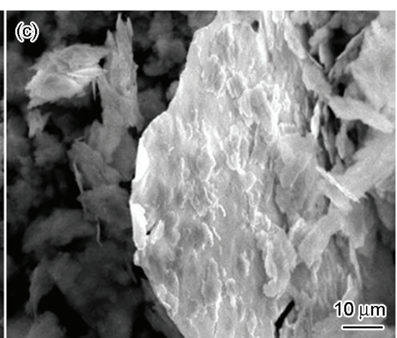


图1 铜金粉及其改性物的SEM像

Fig.1 SEM images of bronze powder and modified bronze powder: (a) bronze powder; (b) TEOS modified bronze powder; (c) KH-550 modified bronze powder

1392 cm^{-1}处为CH_3的对称弯曲振动峰，1168 cm^{-1}为Si—O—C的伸缩振动峰[5]，1100，1073和957 cm^{-1}处为Si-O-Si的伸缩振动峰[17,18]。图2b是硅烷偶联剂KH-550的红外光谱图，3367，1600和858 cm^{-1}分别是NH_2的不对称伸缩振动峰、变角振动峰和扭曲振动峰，其余官能团吸收峰的位置与TEOS的相近。由此可见，Si—O键的红外特征吸收峰主要集中在950~1200 cm^{-1}的波段内。

图3中，各条曲线分别对应铜金粉、TEOS改性铜金粉和KH-550改性铜金粉的红外光谱曲线。铜金粉的红外光谱曲线在1138，1123和1070 cm^{-1}处有微弱的吸收峰，而改性物相近位置处吸收峰的相对强度明显增大。由于Si—O键在此处有强烈的红外吸收峰(如图2所示)，基本可以确定铜金粉的改性物中含有Si—O键的物质。

分析认为在碱性条件下，TEOS或KH-550的分子与水反应，分子中部分硅乙氧基(—Si—OC_2H_5)发生水解而最终变为硅醇(—Si—OH)。一部分硅醇和粉末表面的羟基脱水缩合，另一部分硅醇与其它分子的羟基脱水缩合而形成多聚体[5]。由于发生了这些化学反应，铜金粉的颗粒表面会包覆一层Si—O—Si聚合物膜。在膜形成的过程中，铜金粉颗粒的排列顺序被打乱，颗粒的夹角分布范围更广(如图1b和c所示)。颗粒表面Si—O—Si聚合物膜形成后，多个独立颗粒也会因Si—O键的作用而重新连接，最终导致改性物中出现了大颗粒的粒子。

3.3 铜金粉抗氧化性的表征

为了表征铜金粉及其改性物的抗氧化性，采用热分析的方法，其热重(TG)曲线、微商热重(DTG)曲线、差热分析(DTA)曲线如图4a~c所示，TG-DTG的测试结果列于表1，样品序号1#~3#分别表示铜金粉、TEOS改性铜金粉、KH-550改性铜金粉。

观察各样品的增重率可知，改性后铜金粉氧化增重的程度都有减小，而去掉铜金粉含量减少引进的误差后，改性物的氧化程度依然是减小的，这说明两种改性材料均能有效提高铜金粉的抗氧化性。由样品的$T_{5\%}$和$T_{10\%}$可知，3种铜金粉的氧化快慢顺序为：3#>1#>2#。图4c是铜金粉样品的差热分析曲线，从图中可知几种铜金粉的氧化过程主要在275~375 ℃之间。与纯铜金粉相比，改性后铜金粉的放热峰温(T_p)均有提前，并且发现TEOS的引入对加速铜金粉的氧化过程影响较小，而硅烷偶联剂的引入却能明显加速其氧化过程。

Hoar等[19]提出，金属表面的氧化过程是一种电化学电池反应过程，在氧化物膜两端的强电场作用下，金属离子不断迁移至表面而形成新的氧化物膜。郭艳辉[20]等研究微米级铜粉在250~400 ℃空气中的氧化行为时发现，铜粉氧化物颗粒最终会呈现多孔、疏松的结构，铜阳离子在电场作用下透过氧化物膜上的小孔向外迁移，而随着氧化膜的增厚，部分小孔被堵塞，氧化反应的速度会变缓。结合DTG和DTA的曲线，均可发现改性铜金粉的氧化速度更快，而SEM照片也显示出几种铜金粉的颗粒排列顺序存在差异，这些结果可以表明，由于改性物颗粒的夹角范围更大，使得颗粒的有效比表面积更大，颗粒表面氧化膜的小孔数量更多，最终导致改性物的氧化过程加快。3#样品的氧化速度明显加快，这是因为硅烷偶联剂作为常用的表面活性剂，可以明显降低颗粒的表面能、减小颗粒的团聚程度。铜金粉经

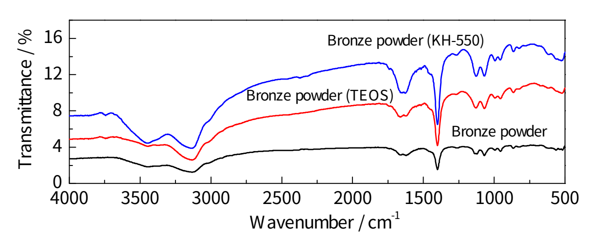


图3 铜金粉及其改性物的红外光谱图

Fig.3 IR spectra of bronze powder and modified bronze powder

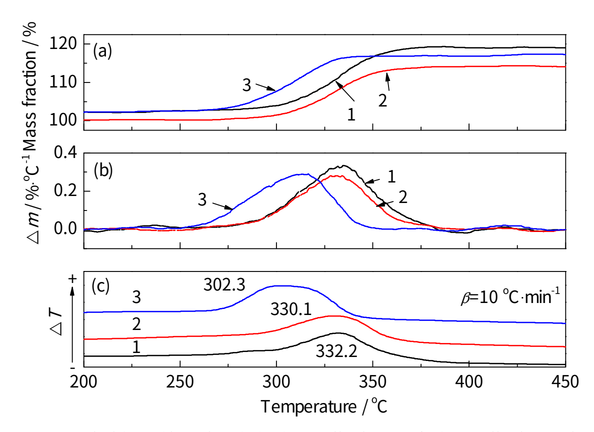


图4 铜金粉及其改性物的热重曲线、微商热重曲线和差热曲线

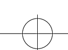
Fig.4 TG (a) /DTG (b) /DTA (c) cures of bronze powder and modified bronze powder

表1 铜金粉及其改性物的TG-DTG特征量

Table 1 TG-DTG results of bronze powder and modified bronze powder

Sample	T_e / ℃	T_i / ℃	$T_{5\%}$ / ℃	$T_{10\%}$ / ℃	Δm / %
1	314.4	332.5	307.9	328.2	16.46
2	312.9	326.1	320.8	338.9	13.65
3	287.9	314.2	287.2	308.5	14.56

Note: $T_{5\%}$ and $T_{10\%}$ respectively indicate the temperature of samples increased by five percent and ten percent



硅烷偶联剂表面包覆处理后，颗粒的表面能减小、团聚程度减小、比表面积增加，最终促进其氧化反应的进行，氧化速度更快。

3.4 铜金粉的红外消光性能

使用溴化钾 (KBr) 压片法测试粉末样品的红外透过率，将平均透过率值带入朗伯-比耳定律[21] (式1)，计算各样品的质量消光系数α_λ，结果列于表2。

$$\alpha_\lambda = \frac{-\ln \bar{T}}{cL} \tag{1}$$

式中，$\bar{T}$ 为平均红外透过率，是某波段内红外光透过样品后的光强与透过前的光强之比；c为粉末样品的质量浓度，g/m^3；L为光程差，即压片厚度。

从表2和图5中均可发现，改性后铜金粉的红外透过率降低、红外消光能力变弱，但减小的程度有限。铜金粉主要依靠粒子对红外辐射的吸收和散射作用，而具有强烈的红外消光能力。但在大气红外窗口波段 (例如3~5 μm或8~14 μm)，粒子的吸收作用较小，相对来说散射作用是使红外辐射衰减的主要原因。当微粒直径大于光波波长时，微粒使光的分散只产生反射和折射，因而可以认为在这种条件下，微粒材料的散射强度随微粒的增大而减弱[22]。而根据电镜照片的结果，铜金粉及其改性产物的平均粒径约为10 μm，并且改性物的平均粒径更大，个别粒子甚至大于70 μm。因此，3~5 μm和8~14 μm波段内，铜金粉及其改性物的粒径基本大于波长，因而平均粒径更大的改性物，其散射强度更弱、红外透过率更低。

表2 铜金粉及其改性物的红外消光性能

Table 2 IR extinction performance of bronze powder and modified bronze powder

Sample	c / mg·cm^{-3}	T / %		α_λ / m^2·g^{-1}	
		3~5 μm	8~14 μm	3~5 μm	8~14 μm
1	6.91	3.07	3.88	1.01	0.94
2	6.68	6.41	9.84	0.82	0.69
3	7.42	9.63	14.16	0.63	0.53

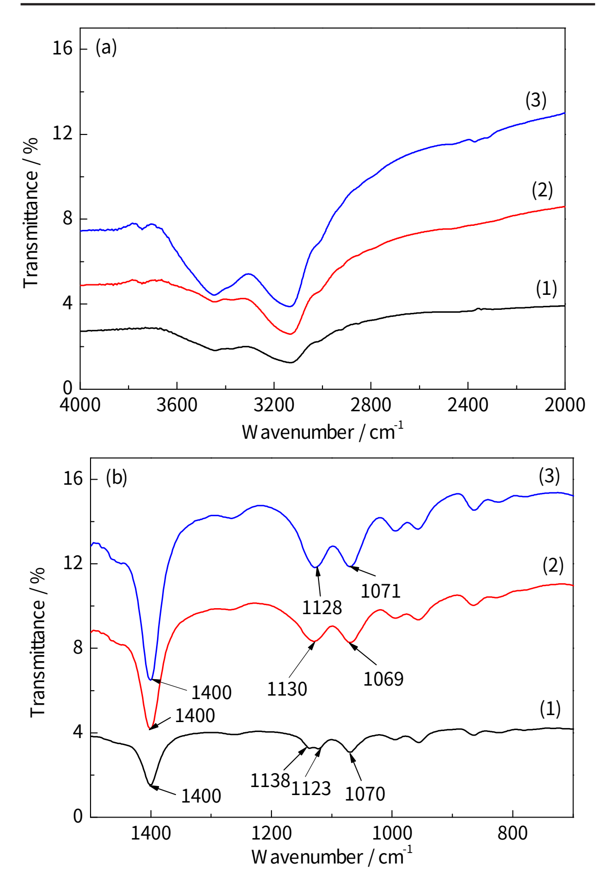


图5 铜金粉及其改性物在中红外波段和远红外波段的红外光谱图

Fig.5 IR spectra of bronze powder and modified bronze powder at mid-infrared (a) and far-infrared (b) band

4 结论

(1) 改性铜金粉表面包覆有Si—O—Si聚合物，颗粒的空间排序发生了明显变化，粒子的平均粒径增加。

(2) 1#铜金粉、2#TEOS改性铜金粉、3#KH-550改性铜金粉的放热峰温分别是332.2，330.1和302.3 ℃，增重率分别为16.5%，13.7%和14.6%，由特征温度 $T_{5\%}$和 $T_{10\%}$可知，3种铜金粉的氧化快慢顺序为：3#＞1#＞2#。与纯铜金粉相比，TEOS改性铜金粉的抗氧化能力更强。

(3) 在3~5 μm，两种改性物的质量消光系数(α_λ) 分别为0.82和0.63 m^2/g，在8~14 μm，α_λ值分别为0.69和0.53 m^2/g。与纯铜金粉相比，改性铜金粉的红外消光能力下降，但减小的程度有限。

参考文献

[1] 陈兵, 李澄俊, 徐铭等. 宽波段气悬体对红外、毫米波衰减性能研究 [J]. 兵工学报, 2007, 28(8): 943

[2] 刘国生, 关华, 吕惠平等. 微米铜粉对红外、10.6 μm激光的衰减性能研究 [J]. 激光与红外, 2009, 39(6): 598

[3] 李正莉, 刘祥萱, 王煊军. 导电涂料用铜粉防氧化处理研究 [J]. 涂料工业, 2004, 34(1): 16

[4] 陈海燕, 林振龙, 陈丕茂等. 紫铜在海洋微生物作用下的电化学腐蚀行为 [J]. 材料工程, 2014, (7): 22

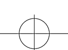
[5] 林硕, 吴年强, 李志章. 偶联剂对铜系复合涂料导电稳定性的影响 [J]. 复合材料学报, 1999, 16(4): 44

[6] 代仕梅, 韩广帅, 杜财钢等. 环氧树脂导电胶用铜粉抗氧化性 [J]. 应用化学, 2013, 30(6): 677

[7] 李哲男, 董星龙, 王威娜. 铜系导电涂料中纳米铜粉抗氧化问题的研究 [J]. 四川大学学报 (自然科学版), 2005, 42(S2): 220

[8] Hai H T, Aim J C, Kim D J, et al. Developing process for coating copper particles with silver by electroless-plating method [J]. Surf. Coat. Technol, 2006, 201(6): 3788

[9] 孙鸿鹏, 王开军, 蔡晓兰等. 镀银铜粉的制备及其抗氧化性能和导电性能研究 [J]. 材料保护, 2013, 46(6): 18



[10] 周全法, 蒋萍萍, 朱雯等. 抗氧化纳米铜粉的制备与表征 [J]. 稀有金属材料与工程, 2004, 33(2): 179

[11] 谭宁, 郭忠诚, 陈步明等. 超细铜粉咪唑改性后的性能 [J]. 材料保护, 2009, 42(11): 33

[12] 谢文州, 郦和生, 李志林等. 铜缓蚀剂苯并三氮唑缓蚀机理研究进展 [J]. 材料保护, 2013, 46(3): 45

[13] 赵麦群. 铜金粉制造技术及工艺理论研究 [D]. 西安: 西北工业大学, 2000

[14] 白艳霞, 惠涛, 赵麦群等. 复合表面活性剂对铜金粉印金光泽度的影响 [J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(11): 2875

[15] 张艳蓉. 多孔二氧化硅薄膜的制备及性能研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2014

[16] 赵麦群, 张颢. 凹印用铜金粉的物理性能 [J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(4): 749

[17] Innocenzi P. Infrared spectroscopy of sol-gel derived silica-based films: a spectra-microstructure overview [J]. J. Non. Cryst. Solids., 2003, 316(2): 309

[18] Primeau N, Vautey C, Langlet M. The effect of thermal annealing on aerosol-gel deposited SiO_2 films: A FTIR deconvolution study [J]. Thin. Solid Films, 1997, 310(S1/S2): 47

[19] Hoar T P, Price L E. The electrochemical interpretation of Wagner's theory of tarnishing reactions [J]. Trans. Faraday Soc., 1938, 34: 867b

[20] 郭艳辉，张楠，陈纪忠. 微米铜粉在250~400 ℃空气中的氧化行为 [J]. 金属学报, 2008, 44(7): 821

[21] 潘功配, 杨硕. 烟火学 [M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1997

[22] 姚禄玖, 高钧麟, 肖凯涛等. 烟幕理论与测试技术 [M]. 北京:国防工业出版社, 2004

